

257/310

(54) CAPACITOR FOR SEMICONDUCTOR DEVICE

(11) 1-222468 (A) (43) 5.9.1989 (19) JP

(21) Appl. No. 63-47421 (22) 2.3.1988

(71) TOSHIBA CORP (72) USHIMATSU MORIYAMA

(51) Int. Cl. H01L27/04

PURPOSE: To construct a capacitor sufficiently high in breakdown strength, low in leak current, and adequate in charge-storing capability by a method wherein an electron-conductive oxide film is provided in contact with a dielectric film.

CONSTITUTION: An electron-conductive oxide film made of oxide with its formation enthalpy higher than that of oxide forming dielectric is provided in contact with at least one side of the dielectric film. For example, on a silicon substrate whereon a storage capacitor is to be formed, a tantalum thin film is formed by a high-frequency sputtering method using a tantalum-made target. An oxidizing gas is introduced into a diffusion furnace, and the entire tantalum thin film is converted into an oxide film after exposure to the oxidizing atmosphere for 20 minutes at 600°C. Next, a molybdenum oxide film is attached to the tantalum oxide film and then a molybdenum metal is further deposited for the construction of a capacitor. The result is a storage capacitor high in breakdown strength, low in leak current, and enhanced in charge-storing capability.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平1-222468

⑫ Int.Cl.⁴
H 01 L 27/04

識別記号 庁内整理番号
C-7514-5F

⑬ 公開 平成1年(1989)9月5日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 半導体装置用キャパシタ

⑮ 特 願 昭63-47421

⑯ 出 願 昭63(1988)3月2日

⑰ 発 明 者 森 山 丑 松 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究
所内

⑱ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑲ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

半導体装置用キャパシタ

2. 特許請求の範囲

(1) 金属酸化膜からなる誘電体膜を有する半導体装置用キャパシタにおいて、誘電体膜を構成する酸化物の生成エンタルピーよりも大きな生成エンタルピーを有する酸化物からなる電子導電性酸化物膜を誘電体膜の少なくとも片側に接して設けたことを特徴とする半導体装置用キャパシタ。

(2) 電子導電性酸化膜に接して誘電体膜の反対側に金属膜を設けたことを特徴とする請求項1記載の半導体装置用キャパシタ。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は半導体装置用キャパシタに係わり、特にDRAMなどに使用される高誘電体膜を有するストレージキャパシタに関する。

(従来の技術)

半導体製造技術の発展に伴い、半導体装置の高集積・高密度化が進んでいる。特にMOS DRAMなどの半導体メモリはサブミクロンの大きさになりつつある。それに伴って、各構成要素に対する寸法上の要求も厳しさが増大している。トランジスタ、キャパシタ、ビット線、ワード線の占有面積をそれぞれ削減することが要求されている。この様なセルの微小化は必然的にストレージキャパシタの容量の減少を招来している。しかしながら、 α 粒子によるソフトエラーに対処し、読み出し信号のレベルを確保するためには、ストレージキャパシタの容量を減少させることができない。現在の技術ではキャパシタへの電荷蓄積量は150-200fcが要求されている。従来、このキャパシタの誘電体膜として、二酸化シリコン膜がもっぱら使用されてきた。しかしながら、高集積化をさらに進めようとする二酸化シリコン膜では蓄積電荷量が不足するという問題が生じてきた。即ち、容量を大きくするには、誘電体膜を厚くする必要があるが、誘電体膜を厚くすると絶縁破壊のおそ

れがあり、十分な信頼性が得られない。この蓄積電荷量を確保するために、高誘電体材料の研究や溝形成により実効的な面積増大が提唱されている。この一環として、現在採用されてる二酸化シリコンより大きな誘電率を有する誘電体膜としてアルミナ、酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、窒化シリコン、タンタル酸化物などが候補にあげられている。中でも、高誘電体膜として、従来より実績のある五酸化タンタル薄膜の誘電率は20以上で、シリコン酸化膜の5、6倍であり、4M DRAMへの対応に期待が寄せられている。

しかしながら、高い誘電率を有する五酸化タンタル膜を用いたキャパシタで、耐圧、漏洩電流を満足するものが現在のところ見出されていない。高誘電体膜であっても、耐圧、漏洩電流の特性低下は蓄積電荷量の減少をもたらす。このため、五酸化タンタル膜の誘電率は二酸化シリコン膜の5～6倍であるが、蓄積電荷量は現在の技術では高々2倍に過ぎない。従って、漏洩電流の低減化に

よる蓄積電荷量の引上げが不可欠である。

ところで、タンタル酸化膜は、電子ビーム蒸着法、DCスパッタ法、あるいはRFスパッタ法などによりタンタル膜を形成したのち、熱酸化、プラズマ酸化、アノード酸化等により得られる。また、酸化物ターゲットを用いたRFスパッタ法により直接タンタル酸化膜をシリコン基板上に形成することも行われる。さらにまた、有機金属化合物によるCVD法も知られている。しかしながら、いずれの方法によっても、600℃以上の熱処理を経ると、急激に耐圧特性の低下や漏洩電流の増大を招き、実用化のための大きな障害になっていた。耐圧、漏洩電流の改善には、タンタル酸化膜とシリコン基板間に、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜を介在させるのが効果的であることが知られている。しかしながら、これらのシリコン酸化膜、窒化膜はいずれもタンタル酸化膜に比べると誘電率は1/6～1/3と小さく、これらの低誘電率の膜が直列的に介在するために、全体としての誘電率が著しく低下してしまう。この合成誘電率に対する

低誘電率物質を膜厚の影響は極めて大きいので、一定容量値を有するキャパシタを得るためには、低誘電率物質の膜厚は正確に制御する必要がある。このため、実用的価値はほとんど期待できないものであった。

また、耐圧、漏洩電流の低減化には誘電体膜の上にイオン電導性を有する二酸化マンガン層を設けるのが効果的であることが知られている。しかし、二酸化マンガン層は抵抗率が大きく、周波数特性が悪く、半導体メモリには利用できなかった。

(発明が解決しようとする課題)

以上述べた様に、従来のキャパシタは不十分な耐圧特性や大きな漏洩電流のために十分な蓄積電荷量を確保することができなかった。

本発明の目的は、十分な耐圧特性を有し、漏洩電流が少なく、十分な蓄積電荷量を確保することができるキャパシタを提供することにある。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段)

本発明は、金属酸化膜からなる誘電体膜を有す

る半導体装置用キャパシタにおいて、誘電体膜を構成する酸化物の生成エンタルピーよりも大きな生成エンタルピーを有する酸化物からなる電子電導性酸化膜を誘電体膜の少なくとも片側に接して設けたことを特徴とする半導体装置用キャパシタである。また、本発明は、電子導電性酸化膜に接して誘電体膜の反対側にさらに金属膜を設けたことを特徴とする半導体装置用キャパシタである。

ところで、高温熱処理(高温による熱酸化を含む)の結果生ずる漏洩電流の増大には格子間酸素からなるフレンケル欠陥、酸化膜の結晶化による結晶粒界の存在などが指摘されている。このような高温熱処理や膜形成時、さらにまた動作時に発生する欠陥を補修したり、また欠陥の発生そのものを抑制することにより、漏洩電流の低減化を達成するとともに、信頼性を高めることが可能となる。漏洩電流の低減化について誘電体膜に漏洩電流の原因となる欠陥が存在すると選択的にその箇所にイオン化した酸素によるイオン電流が流れ、酸素イオンがトラップされ、欠陥が補修されるこ

とにより達成されることが知られている。この機能を有する代表的酸化剤として、二酸化マンガがある。しかしながら、二酸化マンガは抵抗率が大きく、半導体メモリには利用できないことがわかった。一方、電子電導性を有する酸化物の場合、上記補修原理から欠陥の修復効果が期待できないとこれまで考えられてきた。しかしながら、今回、電子電導性を有する種々の酸化物について詳細なる検討をした結果、ある条件を満足すれば、欠陥発生を抑制したり、欠陥修復効果を有することが明らかになった。即ち、電子電導性酸化物の生成エンタルピーが誘電体層を形成している酸化物のそれより大きいとき、欠陥修復効果を有することが明らかになった。ここで、生成エンタルピーとは1モリの酸素により得られる酸化物の生成エンタルピーである。その理由について種々検討した結果、欠陥箇所に集中的に流れる電流による発熱効果により、化学的酸化還元が起り、欠陥箇所が修復されることがわかった。また高温処理時に、電子電導性酸化物と酸化物からなる誘電体膜

の生成エンタルピーのちがいから、誘電体膜の劣化が防止されたり、修復されることがわかった。本発明の電子電導性酸化膜として、酸化モリブデン膜、酸化タングステン膜、錫をドーブした酸化インジウム膜、アンチモンをドーブした酸化錫膜、酸化鉛膜、酸化クロム膜、酸化タリウム膜、リン、アンチモン、あるいはヒ素をドーブしたポリシリコン膜が用いることができる。本発明では、電子電導性酸化膜を単独でキャパシタ電極としてもよい。さらには金属薄膜を組合わせて電極とするのもよい。また、誘電体膜、電子電導性酸化膜は一方あるいは夫々複合酸化膜であってもよい。

(作 用)

本発明のキャパシタは誘電体膜に接して電子電導性酸化膜を設けることにより、高誘電体酸化膜の高温熱処理、熱酸化時あるいは膜形成時にみられる種々の欠陥を誘電体膜に接して電子電導性を有する酸化膜の還元作用により、修復したり、熱的劣化を抑制することができ、改善された耐圧特性や漏洩電流が少なく十分な蓄積電荷量が確保で

きる。

(実 施 例)

以下に本発明の実施例について詳細に説明する。

実施例1

ストレージキャパシタを形成すべきシリコン基板上に、タンタルからなるターゲットを用いて、高周波スパッタリングにより、タンタル薄膜を形成した。酸化性ガスを拡散炉に導入し、この酸化性雰囲気中で600℃、20分間タンタル薄膜全てを酸化膜に変換した。次に、タンタル酸化膜上にモリブデン酸化膜を付与し、モリブデン金属膜をさらにその上に形成し、キャパシタを得た。

モリブデン酸化膜を付与しないで、タンタル酸化膜の上に直接モリブデン金属膜を形成したキャパシタとの漏洩電流の比較を行った。これらのキャパシタをアルゴン雰囲気中で800℃、30分加熱処理を行ったのち、耐電圧を測定した。その結果を図面の如く電界強度分布で示した。aは酸化モリブデン膜を有するキャパシタを、bを直接モリブデン膜形成したキャパシタの場合の夫々の結果

を示している。これより明らかなように、耐電圧電界強度に換算したときの最頻値は約2kV/cmだけ酸化モリブデン膜を介在させることにより、向上していることがわかる。さらにまた、酸化モリブデン膜の存在により耐圧の低い膜が見られなくなっている。

実施例2

実施例1における酸化モリブデン膜の代わりに、酸化タングステン膜、スズをドーピングした酸化インジウム膜、アンチモンをドーピングした酸化スズ膜、酸化鉛膜、酸化クロム膜、酸化タリウム膜、およびリン、アンチモン、あるいはヒ素などをドーブしたポリシリコン膜についても同様の検討を行った。その結果、ポリシリコン膜では効果はみられなかったが、それ以外の上記酸化膜は耐圧の向上および低い耐圧を示す素子の減少に著しい効果が認められた。また、二酸化マンガンのばあいにも同様の効果があったが、キャパシタの高周波特性の劣化が大きく、使用できないことが明らかとなった。

耐圧に効果を有する電子電導性酸化物の生成エンタルピーが誘電体酸化物のそれより大きいことがその背景にあることがわかれた。

実施例3

実施例1, 2においてタンタル酸化膜の代わりにニオブ酸化膜、チタン酸化膜、ジルコニウム酸化膜、ハフニウム酸化膜などについても検討した結果、電子電導性酸化物の存在が耐圧の向上に顕著な効果があることが明らかとなった。実施例2において効果の見られなかったポリシリコン膜もジルコニウム酸化膜を誘電体層とするキャパシタの場合には効果は明らかであった。

このことから、誘電体膜に接する電子電導性酸化物の生成エンタルピーが誘電体膜のそれより大きいことが熱処理後も低いリーク電流特性や耐圧向上に効果的であることが明らかとなった。

実施例4

モリブデンスパッタ膜を1000Å、シリコン基板上に形成した後、アルゴン-酸素雰囲気中で600

℃、10分間酸化処理を行いモリブデン膜の表面を酸化し、200Åの酸化膜に変換した。次にこの上に反応性スパッタリングにより、タンタル酸化膜を付与したのち、再び、酸化モリブデン膜を反応性スパッタリングにより200Å形成した。最後にモリブデン膜を形成して、キャパシタを得たこのキャパシタを900℃、30分アルゴン雰囲気中で耐熱試験を行ったところ同様の効果が認められた。

以上の実施例は一元系の誘電体膜および電子電導性酸化物膜につき述べたが、これらが二元系以上でも同様な効果がえられる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、十分な耐圧特性を有し、漏洩電流が少なく、十分な蓄積電荷量が確保できるキャパシタを提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の実施例で得られた耐圧に関する電界強度分布特性図である。

代理人 井理士 則 近 森 佑
同 松 山 允 之

